

УДК 541.64:542.952:539.2

СИНТЕЗ КОМПОЗИТНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ ЧАСТИЦ МЕТОДОМ ЗАТРАВОЧНОЙ ЭМУЛЬСИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ И ФОРМИРОВАНИЕ ФОТОННЫХ КРИСТАЛЛОВ НА ИХ ОСНОВЕ

© 2023 г. О. Д. Якобсон^{а,*}, Е. М. Иванькова^а, Г. В. Ваганов^а,
Е. Л. Краснопеева^а, Н. Н. Шевченко^{а,**}

^аИнститут высокомолекулярных соединений Российской академии наук
199004 Санкт-Петербург, Большой пр., 31, Россия

*e-mail: iakobson.olga@yandex.ru

**e-mail: natali.shevchenko29@gmail.com

Поступила в редакцию 17.06.2023 г.

После доработки 25.07.2023 г.

Принята к публикации 17.08.2023 г.

Композитные частицы субмикронного размера со структурой ядро–оболочка были получены затравочной эмульсионной полимеризацией смеси различных акрилатов в присутствии окислительно-восстановительной иницирующей системы. Диаметр, морфология, структура поверхности частиц, а также их способность к самосборке в тонкопленочные трехмерно упорядоченные структуры изучены методом растровой электронной микроскопии, ИК-спектроскопии, термогравиметрии, динамического светорассеяния. Показано, что в условиях эксперимента формируются частицы с толщиной оболочки 10–35 нм. Прослежено влияние состава оболочки (в частности, длины алкильной цепи акрилатных сомономеров) на морфологию и структуру поверхностного слоя полученных композитных частиц.

DOI: 10.31857/S2308113923700584, EDN: QNHAFM

ВВЕДЕНИЕ

Структурированные полимерные пленки на основе латексных частиц субмикронного размера находят широкое применение в различных областях науки и техники [1–3]. Одно из направлений исследований в данной области сосредоточено на использовании частиц на основе полистирола [4, 5]. При этом более перспективным направлением в области создания полимерных упорядоченных сенсорных метаматериалов является разработка методов синтеза частиц со структурой ядро–оболочка, где при сохранении механической стабильности ядра за счет варьирования природы полимера оболочки возможно придание дополнительных свойств образующимся композитным частицам (например, улучшенная пленкообразующая способность, изменение толщины оболочки под действием внешних факторов – pH, температура, давление и т.д., введение дополнительных функциональных групп в поверхностный слой композитных частиц) [6–12]. В настоящий момент уже показана перспективность применения полимерных частиц со структурой ядро–оболочка в медицине для адресной доставки лекарственных средств, биовизуализации, зондирования и использования в тканевой инженерии [12–14],

в качестве сенсоров [15–17], материалов для оптоэлектроники [18, 19].

Ряд указанных практических приложений основан на использовании структурированных полимерных пленок, представляющих собой фотонные кристаллы, которые формируются за счет самоорганизации полимерных частиц. Период решетки (структура) полимерных фотонных кристаллов может изменяться при воздействии вибрации, температуры, внешних химических агентов, состава окружающей среды и т.д. [4, 9–11, 15, 16, 20–24]. В этом случае подбор частиц оптимального состава и структуры с точки зрения реакции на внешнее воздействие, а также способности к надмолекулярной организации является важной задачей.

Эмульсионная затравочная полимеризация, когда мономер (или сомомеры) второй стадии полимеризуется в присутствии затравочных частиц, – наиболее распространенный метод получения частиц ядро–оболочка. Однако при использовании данного метода синтеза следует учитывать, что морфология получаемых частиц может быть достаточно различна, включая все разнообразие форм: ядро–оболочка [25], малиноподобная [26–28], многослойная [29, 30], же-

лудеобразная [31, 32], микродоменная [26], обратная ядро–оболочка [25] и частицы Януса [31], поэтому в ряде случаев требуется оптимизация условий синтеза с целью получения частиц заданной морфологии. С точки зрения формирования упорядоченных пленочных структур, перспективных в качестве сенсорных материалов, чувствительных к воздействию различных органических летучих растворителей, перспективным методом является направленный синтез частиц со структурой ядро–оболочка. Сформированная оболочка должна быть равномерной по толщине, однородной по всему объему, а также полученные частицы ядро–оболочка должны быть сферическими и характеризоваться минимальными значениями индекса полидисперсности.

Большинство полимеров, используемых для получения композитных частиц, термодинамически несовместимы. С точки зрения создания таких частиц перспективным представляется метод динамического набухания, состоящий в набухании ядер частиц в присутствии мономеров, образующих полимер оболочку, с последующим иницированием полимеризации в набухших частицах. М. Okubo с соавторами [33] применили данный метод для получения микронных частиц со структурой ядро–оболочка. В работах [7, 8, 25, 34, 35] показана возможность получения таким методом субмикронных частиц, ядро которых образовано полистиролом, а оболочка – акрилатными полимерами или сополимерами, однако сравнительного исследования влияния состава реакционной смеси и условий синтеза на морфологию получаемых частиц и структуру их поверхности при использовании различных акрилатов проведено не было. Один из ключевых факторов, оказывающих существенное влияние на морфологию частиц, – вязкость внутри набухших полимерно-мономерных частиц во время затравочной полимеризации, поэтому изменение состава смеси мономеров, формирующих оболочку, представляется привлекательным инструментом для формирования частиц с регулируемой структурой оболочки (толщина, однородность).

Ранее при исследовании метода последовательной эмульсионной полимеризации (без выделения ядер частиц) как способа формирования частиц ядро–оболочка нами было показано, что одним из факторов, определяющих возможность получения *монодисперсных* частиц ядро–оболочка, является состав ядра [36]. Плавный переход фаз между термодинамически несовместимыми полимерами ядра и оболочки, реализуемый за счет добавления одного и того же сомономера при синтезе как ядра, так и оболочки, обеспечивал формирование монодисперсных частиц ядро–оболочка, склонных к самоорганизации в трехмерные упорядоченные структуры. Кроме того, в предыдущих исследованиях [37, 38] было

показано, что введение в реакционную систему метакриловой кислоты в качестве функционального сомономера в концентрации, не превышающей 5 мас. %, приводит к тому, что только 30 мас. % данного сомономера входит в состав частиц ядра, при этом основная его часть локализована в поверхностном слое, что обеспечивает оптимальные условия для электростатической стабилизации частиц.

В настоящей работе получена серия частиц ядро–оболочка методом двустадийной эмульсионной полимеризации различных акрилатов с использованием затравки монодисперсного латекса на основе сополимера стирола и метилметакрилата (200 нм). Следует отметить, что в условиях эксперимента формирование оболочки проводили при капельном способе добавления мономеров второй стадии. При таком способе формирования оболочки предполагается, что в основном мономеры второй стадии полимеризуются в поверхностном слое набухших частиц ядер, а существование свободных капель мономера в дисперсионной среде минимальное, что обеспечивает сохранение монодисперсности образующимся латексным частицам и не приводит к формированию “бисерных” полимерных частиц. В задачу исследования также входило получение сферических частиц ядро–оболочка. Из литературы известно, что в случае, когда на второй стадии используется более гидрофильный мономер, образуются латексные частицы со структурой ядро–оболочка. В этой связи в работе ядрами служили частицы на основе гидрофобного полистирола, а оболочкой – гидрофильные акрилатные сополимеры. Проведена комплексная характеристика полученных полимерных латексов (диаметр частиц, индекс полидисперсности, морфология и структура поверхности, термомеханические свойства, способность к формированию фотонных кристаллов) в зависимости от состава оболочки. Сделано предположение, что гидрофильность акрилатных сомономеров существенно влияет на распределение областей нуклеации формирующихся цепей полиакрилатов в объеме реакционной системы и в затравочных ядрах, что определяет долю включенных в структуру композитных частиц акрилатных сополимеров.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Стирол, метакриловая кислота (МАК), метилметакрилат (ММА), этилакрилат, пропилакрилат, бутилакрилат и бутилметакрилат (БМА) (все производства “Sigma-Aldrich”, Германия), используемые в качестве мономеров для синтеза композитных частиц, перегоняли при пониженном давлении по стандартным методикам. В качестве сшивающего агента использовали диметакрилат этиленгликоля (ДМЭГ) (“Sigma-Aldrich”,

Германия), который перед применением также перегоняли при пониженном давлении. Окислительно-восстановительная иницирующая система включала персульфат калия ($K_2S_2O_8$) (Общество с ограниченной ответственностью “Вектон”, Россия), который очищали перекристаллизацией из воды, и тетраметилэтилендиамин (ТМЭД) (“Sigma Aldrich”, Германия), который использовали без дополнительной очистки. Додецилсульфат натрия (“SERVA”, Германия), применяемый для эмульгирования акрилатных сомономеров, а также таблетированный гидроксид натрия (Общество с ограниченной ответственностью “Вектон”, Россия) для приготовления раствора с целью регулирования pH реакционной системы использовали без дополнительной очистки. Для приготовления всех растворов и проведения полимеризации использовали деионизированную воду с проводимостью не более $0.12 \text{ мкСм} \cdot \text{см}^{-1}$ (система деионизации “ВОДОЛЕЙ-М”, Россия). Этанол, который служил соразстворителем, при введении в реакционную систему бутилметакрилата, был произведен Обществом с ограниченной ответственностью “Вектон”, Россия. Хлорид натрия (Общество с ограниченной ответственностью “Вектон”, Россия) также использовали без дополнительной очистки.

Синтез композиционных частиц на основе полистирола и различных полиакрилатов проводили на предварительно сформированном ядре на основе тройного сополимера стирол–ММА–МАК с преобладающим содержанием стирола.

Общая методика синтеза частиц сополимера П(стирол–ММА–МАК), используемых в дальнейшем в качестве ядра композитных частиц ядро–оболочка, соответствует опубликованной в работе [38]. Синтез проводили в трехгорлой колбе вместимостью 100 мл, снабженной турбинной мешалкой (5000 об/мин), обратным холодильником и термометром, в атмосфере азота. Для поддержания постоянной температуры (75°C) использовали водяную баню. Радикальную безэмульгаторную эмульсионную полимеризацию стирола и метилметакрилата инициировали персульфатом калия (1.3 мас. % к сумме мономеров) в присутствии МАК (массовое соотношение стирол : ММА : МАК = 1.0 : 0.3 : 0.06). Дисперсионной средой служила деионизированная вода. Начальный pH реакционной смеси был равен 11.5. Полимеризация шла в течение 2 ч, после чего непрореагировавшие мономеры удаляли выпариванием при пониженном давлении (вакуумный роторный испаритель “Laborota 4011”, “Heidolph”, Германия), а олигомеры удаляли трехкратными последовательными циклами центрифугирования–редиспергирования частиц в бидистиллированной воде (центрифуга “Centrifuge 5804”, “Eppendorf”, Germany).

Очищенную дисперсию ядер частиц (5 мас. %) помещали в трехгорлую колбу вместимостью 100 мл, снабженную турбинной мешалкой (5000 об/мин), обратным холодильником и термометром и нагревали до 50°C на водяной бане. После выдерживания дисперсии частиц при заданной температуре (в течение 30 мин) вводили окислительно-восстановительную иницирующую систему $K_2S_2O_8$ –ТМЭД в массовом соотношении 1 : 1 (2 мас. % по отношению к мономерам, формирующим оболочку) и по каплям со скоростью 0.2 мл/мин добавляли смесь мономеров, образующих оболочку, и сшивающего агента (ДМЭГ в концентрации 1 мас. % к мономерам оболочки), эмульгированную в водном растворе додецилсульфата натрия (0.2 мас. % к мономерам оболочки). Состав мономеров оболочки во всех опытах включал ММА и второй акрилатный сомономер в массовом соотношении 1.0 : 2.5. Состав мономеров, формирующих оболочку композитных частиц, и их соотношения приведены в табл. 1. Прикапывание продолжали в течение 30 мин, после чего в реакционную систему добавляли вторую порцию окислительно-восстановительной иницирующей системы ($K_2S_2O_8$: ТМЭД в массовом соотношении 1 : 1). Для получения оболочки сравнимой толщины варьировали концентрацию окислительно-восстановительной иницирующей системы (табл. 1). Реакционную смесь выдерживали при нагревании не более 15 мин, после чего охлаждали до комнатной температуры. Очищали дисперсию композитных частиц диализом (диализная мембрана OrDial D, MWCO 5000, “Orange Scientific”, Бельгия) против бидистиллированной воды или смеси этанол–вода.

Гидродинамический диаметр частиц методом динамического светорассеяния (ДСР) и их ζ -потенциал в 10^{-2} М водном растворе NaCl измеряли на анализаторе “Zetasizer Nano-ZS” (“Malvern”, Великобритания). Кроме того, размер частиц и морфологию их поверхности оценивали с помощью растровой электронной микроскопии (РЭМ; микроскоп “SUPRA 55 VP”, Германия).

Химическую характеристику порошка полученных композитных частиц проводили с помощью ИК-спектроскопии с преобразованием Фурье с нарушенным полным внутренним отражением с использованием спектрометра “IRAffinity-1S” (“Shimadzu”, Япония). Все спектры зарегистрированы в диапазоне 400 – 2000 см^{-1} и представляют собой среднее значение 30 сканирований.

На основе синтезированных композитных частиц получили пленки, обладающие фотонно-кристаллическими свойствами. Для этого разбавленную дисперсию композитных частиц наносили на предварительно очищенную стеклянную подложку и медленно высушивали на воздухе. Электронные спектры поглощения пленок в ви-

Таблица 1. Условия получения композитных частиц с оболочкой на основе различных акрилатных сополимеров и их характеристики

Опыт, №	Акрилатный сомономер	S_{k2s208} на втором этапе синтеза (мас. % к Σ (мономеров оболочки))	Растворимость акрилатного сомономера в воде, г/100 мл (20°C)*	Массовое соотношение Σ (мономеров ядра) : Σ (мономеров оболочки)	D , нм (ДРС)	Дисперсность D	ξ -потенциал, мВ	Краевой угол смачивания, град	$S_{1730/1493}$	λ_{\max} , нм
Ядро	–	–	–	–	200	0.01	–76	84	3.1	440
1	Этилакрилат	1	1.5	35/65	260	0.03	–53	68	35.6	536
2	Бутилакрилат	2	0.14	35/65	250	0.04	–67	81	18.8	517
3	БМА**	3	0.08	35/65	270	0.05	–73	77	17.6	565
4	Пропилакрилат	2	0.04	35/65	260	0.01	–61	71	16.0	525

*Согласно базе данных PubChem [40]

**При полимеризации данной системы смесь мономеров вводили в водно-этанольной среде (вода : этанол = 1 : 1, по объему).

димом и ближнем ИК-диапазонах (400–900 нм) регистрировали на двухлучевом спектрофотометре “UV-1900i” (“Shimadzu”, Япония). Спектры нормировали по интенсивности максимума пика с учетом рассеяния базовой линии с помощью встроенных функций программы Origin 9.0.

Термогравиметический анализ выполняли с использованием прибора “TG 209 F1 Libra”, “Netzsch” (Германия) на образцах композитных частиц и частиц, использованных в качестве затравочного ядра, в виде сухого порошка. Начальную температуру термического разложения определяли по методу Марша. Измерения образцов проводили в диапазоне 25–650°C со скоростью нагревания 10 град/мин.

Краевой угол смачивания находили при комнатной температуре при использовании системы измерения краевого угла DSA4 фирмы “Krus” (Германия). На пленку композитных частиц на предметном стекле наносили каплю дистиллированной воды объемом 15 мкл. Фотофиксацию выполняли с помощью камеры прибора.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В настоящей работе в качестве затравочного ядра для синтеза частиц ядро–оболочка использовали частицы на основе тройного сополимера П(стирол–ММА–МАК) (массовое соотношение 1.0 : 0.3 : 0.06) (200 нм). Такой состав ядра был обусловлен требованием монодисперсности как ядра, так и формируемых частиц ядро–оболочка,

необходимой для обеспечения бездефектности самосборки полимерных частиц в трехмерно упорядоченные периодические структуры. Введение МАК способствует формированию монодисперсных частиц [38], в поверхностном слое которых локализовано достаточное количество звеньев МАК, обеспечивающих эффективную электростатическую стабилизацию частиц ядра, а ММА, входящий в состав мономерной смеси как ядра, так и оболочки, обеспечивает более плавный переход фаз между термодинамически несовместимыми полимерами ядра и оболочки и способствует формированию монодисперсных частиц ядро–оболочка [36]. При этом следует отметить, что основную долю в мономерной смеси при формировании ядра составляет стирол (более 70 мас. %), что обеспечивает достаточную жесткость ядра, которая может потребоваться в случае последующего использования синтезированных частиц ядро–оболочка в качестве элементов стимул-чувствительных пленок.

Для получения частиц со структурой ядро–оболочка со сравнимой толщиной оболочки были оптимизированы условия затравочной эмульсионной полимеризации, в частности соотношение компонентов ядра и оболочки и способ введения акрилатных сомономеров оболочки в реакционную среду. Было установлено, что при использовании массового соотношения Σ (мономеров ядра) : Σ (мономеров оболочки), равного 50 : 50, формируются частицы с оболочкой, не превышающей 15 нм, при этом для бутилметакрилата даже

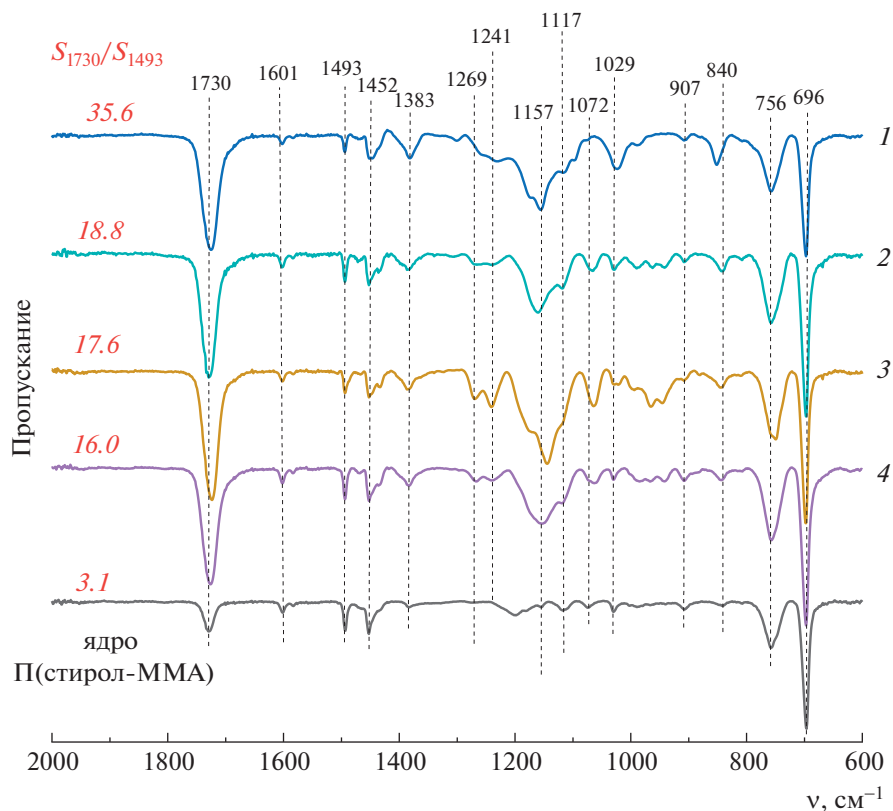


Рис. 1. ИК-спектры порошков композитных частиц с оболочкой на основе полиакрилатов П(ММА–этилакрилат) (1), П(ММА–бутилакрилат) (2), П(ММА–БМА) (3) и П(ММА–пропилакрилат) (4). Значения, указанные черным цветом, отражают положения соответствующих пиков пропускания; красным цветом – отношение площадей пиков при 1730 и 1493 см^{-1} . Цветные рисунки можно посмотреть в электронной версии.

при увеличении содержания мономеров оболочки до 65 мас. % ее толщина оказывается не выше 10 нм (см. Дополнительные материалы, табл. 1А). В связи с этим в состав реакционной смеси акрилатных сомономеров в случае бутилметакрилата был введен этанол в концентрации 50 об. %.

Кроме того, в ходе предварительных исследований было показано, что в условиях эксперимента формирование оболочки происходит только в процессе предварительного нагревания ядер частиц до температуры 50°C и последующего капельного добавления мономеров второй стадии в течение 30 мин. Как оказалось, одновременное добавление всего объема мономеров к ядру частиц, последующее их выдерживание в течение 2 ч с целью набухания и проведение как термической полимеризации, так и полимеризации при комнатной температуре в присутствии окислительно-восстановительной иницирующей системы не позволило сформировать частицы ядро–оболочка. Таким образом, в процессе затравочной эмульсионной полимеризации реализуются условия, когда формирование полиакрилатной оболочки на термодинамически несовместимом

полистирольном ядре возможно при капельном введении мономеров второй стадии.

После оптимизации условий синтеза были успешно получены композитные частицы с ядром на основе сополимера П(стирол–ММА–МАК) диаметром 200 нм и оболочкой на основе сополимеров различных акрилатов толщиной 25–35 нм.

Методом ИК-спектроскопии исследована химическая структура полученных композитных частиц (рис. 1, Дополнительные материалы, рис. 1А).

На ИК-спектрах частиц, используемых в качестве ядра, имеются характерные полосы поглощения полистирола, а именно валентные колебания $\text{C}=\text{C}$ ароматического кольца при 1601, 1493 и 1452 см^{-1} , плоскостные деформационные колебания $\text{C}-\text{H}$ (1072 и 1029 см^{-1}), внеплоскостные деформационные колебания $\text{C}-\text{H}$ (840 см^{-1}) и $\text{C}=\text{C}$ кольца (696 см^{-1}). Успешное вхождение полиметилметакрилата в структуру ядра подтверждается наличием характерного пика валентных колебаний $\text{C}=\text{O}$ акрилатных групп при 1730 см^{-1} [39].

При сравнении ИК-спектра полученных композитных частиц с ИК-спектром частиц, исполь-

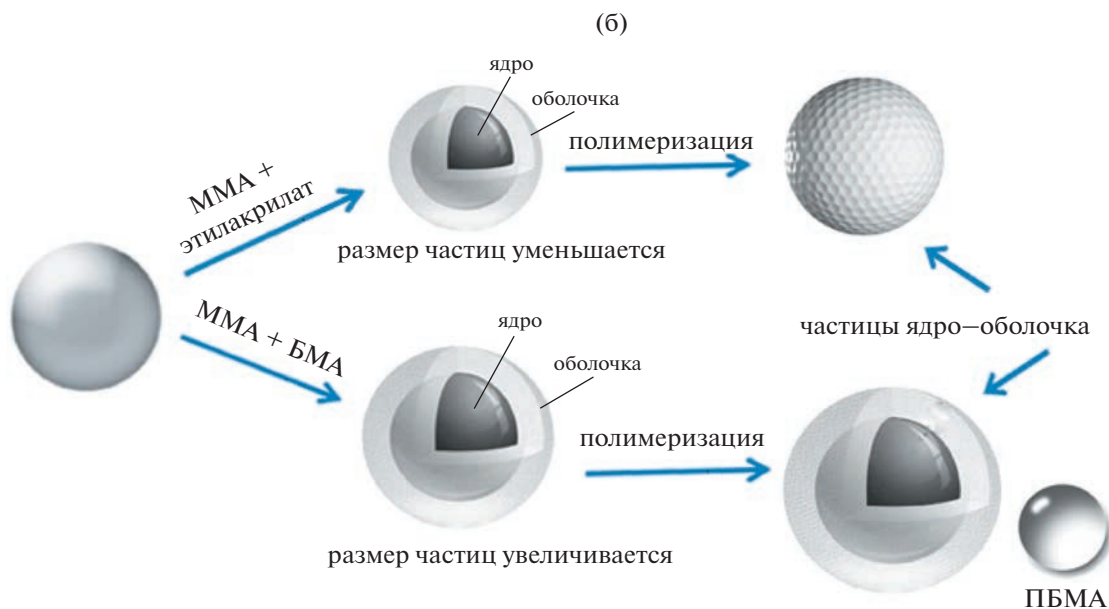
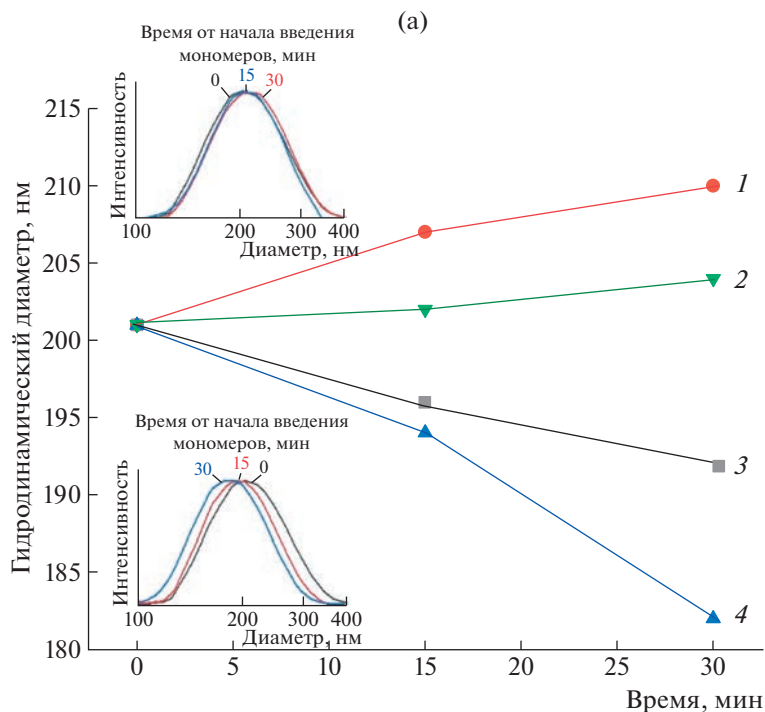


Рис. 2. Изменение гидродинамического диаметра частиц в процессе добавления смеси акрилатных мономеров, формирующих оболочку: MMA–БМА (1), MMA–пропилакрилат (2), MMA–бутилакрилат (3), MMA–этилакрилат (4) (а) и схема синтеза частиц ядро–оболочка (б).

зуемых в качестве ядра, можно отметить увеличение интенсивности и относительной площади пика валентных колебаний C=O акрилатных групп ($S_{1730/1493}$). При этом отношение площадей характеристического пика акрилатных мономеров (1730 см^{-1}) к площади характерного пика полистирола (1493 см^{-1}) зависит от состава смеси сомономеров, формирующих оболочку частицы.

Следует отметить, что доля включенных в композитные частицы полиакрилатов коррелирует с растворимостью соответствующих мономеров в воде (гидрофильностью мономера): этилакрилат – 1.5%, бутилакрилат – 0.14%, БМА – 0.08%, пропилакрилат – 0.04% (табл. 1, согласно базе данных PubChem [40]). Такая связь не является неожиданной с учетом того, что полимеризация

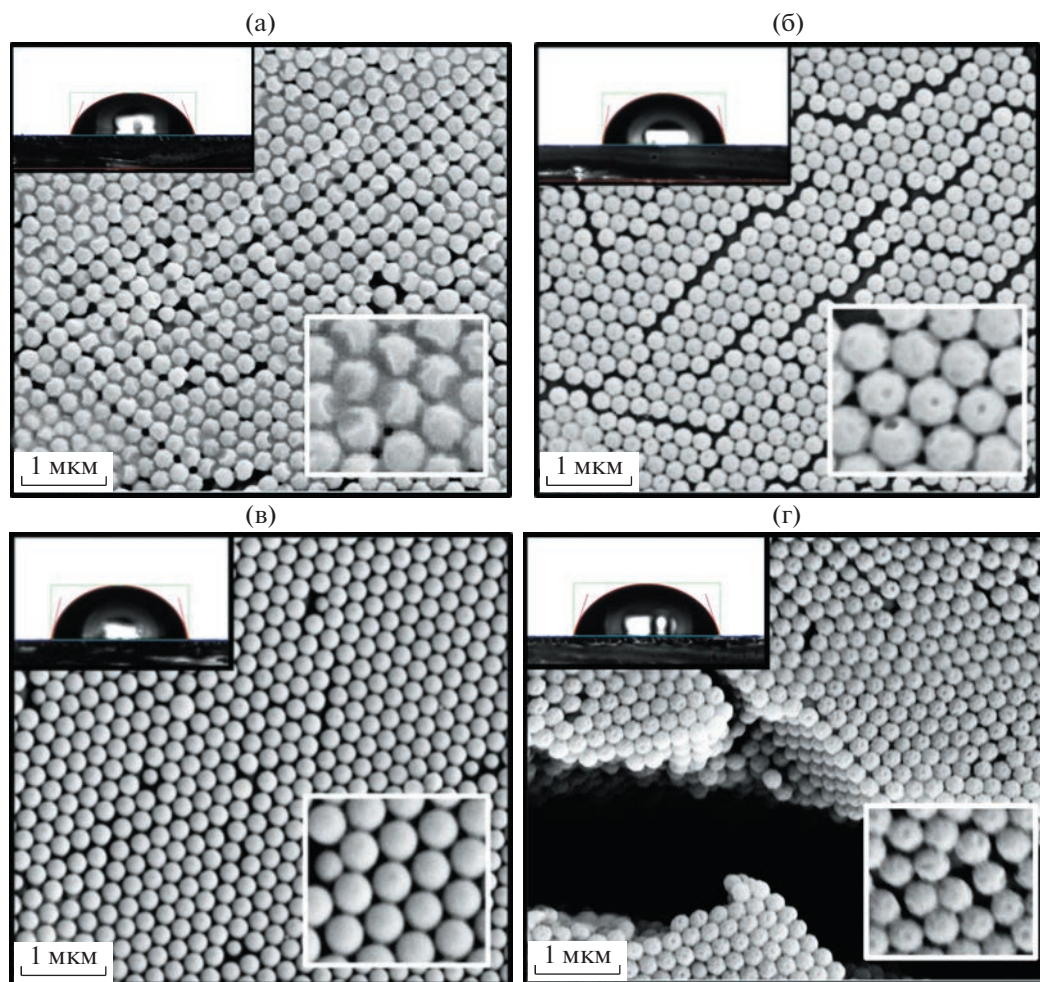


Рис. 3. Изображения РЭМ пленок композитных частиц с оболочкой на основе сополимеров П(ММА–этилакрилат) (а), П(ММА–бутилакрилат) (б), П(ММА–БМА) (в), П(ММА–пропилакрилат) (г). На вставке – фотография капли дистиллированной воды на пленках композитных частиц при измерении краевого угла смачивания (сверху) и увеличенная часть изображения РЭМ (снизу).

идет в поверхностном слое полимерно-мономерных частиц, стабилизированных ПАВ.

В заданных условиях синтеза были получены частицы со сравнимой толщиной оболочки (в диапазоне 25–35 нм, табл. 1); данные значения получены из сравнения размера затравочных ядер частиц и конечных частиц ядро–оболочка. Учитывая высокие значения относительной площади пика колебаний связей акрилатных групп ($S_{1730/1493}$), можно предположить, что в случае использования этилакрилата формируются частицы с большей толщиной оболочки. Данное предположение может быть объяснено с точки зрения поджатия полимерных цепей локализованных в ядре частиц при адсорбции в поверхностном слое термодинамически несовместимых молекул гидрофильного мономера этилакрилата. Действительно, в процессе добавления смеси мономеров к дисперсии частиц ядра уменьшается

гидродинамический диаметр затравочных ядер частиц (рис. 2а). Гидрофильный мономер этилакрилат полимеризуется в поверхностном слое затравочных частиц, при этом равномерность образующейся оболочки обеспечивают звенья сшивающего агента (рис. 2б). Дополнительно было установлено, что процесс роста оболочки не происходит в отсутствие ПАВ, что предполагает его определяющую роль в этом процессе.

Вероятно, такая же картина полимеризации наблюдается для другого акрилатного сомономера бутилакрилата, в ходе добавления которого также наблюдается уменьшение гидродинамического диаметра частиц.

Напротив, для частиц с оболочкой на основе сополимера ММА и БМА, для которых доля включенных акрилатных мономеров является одной из самых низких, полимеризация акрилатных сомономеров, по-видимому, начинается без

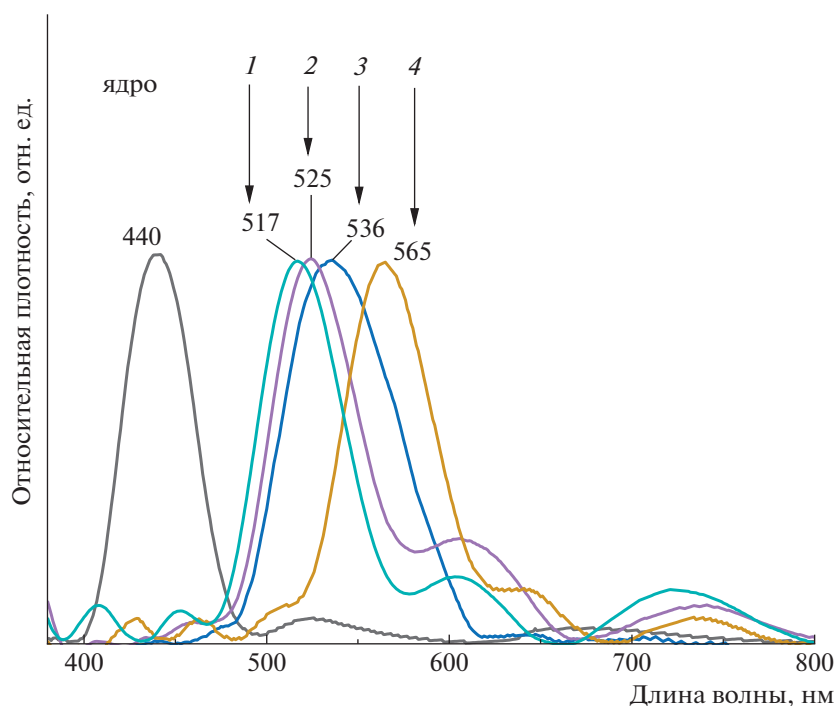


Рис. 4. Оптические спектры поглощения пленок на основе композитных частиц и исходных частиц ядра. Сомономер оболочки: 1 – бутилакрилат, 2 – пропилакрилат, 3 – этилакрилат, 4 – БМА.

поджимания гидрофобных цепей ядра, о чем свидетельствует увеличение гидродинамического диаметра частиц в процессе добавления мономеров (рис. 2).

Как показывают изображения РЭМ (рис. 3), полученные композитные частицы имеют сферическую или близкую к сферической форму. Учитывая, что затравочное ядро также имело сферическую форму (Дополнительные материалы, рис. 2А), прирост диаметра частиц относительно исходного диаметра затравочного ядра указывает на успешное формирование частиц структуры ядро–оболочка.

О термодинамической несовместимости полимера ядра и оболочки свидетельствуют результаты исследования поверхности полученных композитных частиц методом РЭМ. Видно, что во всех случаях, кроме использования в качестве сомономера бутилметакрилата, частицы характеризуются неравномерной структурой поверхности (рис. 3; Дополнительные материалы, рис. 3А). При этом “вмятины”, вероятно, формируются за счет термодинамического разделения полимеров оболочки и ядра. Также следует отметить, что частицы с неравномерной структурой поверхности образуются на основе сополимеров, температура стеклования которых ниже комнатной. Данные результаты согласуются с выводами Моргана [41], который показал, что образование сплошной оболочки на латексных частицах на основе поли-

меров с различными температурами стеклования возможно в случае, когда толщина оболочки равна половине радиуса затравочной частицы. В нашем случае для формирования сплошной оболочки на основе этилакрилата и бутилакрилата толщина оболочки должна составлять 50 нм.

Частицы с аналогичной структурой поверхности были получены авторами работы [34], при этом ядро было образовано полистиролом, а оболочка полибутилакрилатом. Авторы связали образование “вмятин” на поверхности с поджиманием цепей полибутилакрилата, набухших бутилакрилатом, по мере увеличения конверсии последнего в результате обогащения поверхности частиц адсорбированными молекулами бутилакрилата.

В отличие от работы [7], где при исследовании затравочной полимеризации бутилакрилата на ядрах частиц полистирола авторы предположили одновременное протекание полимеризации как в объеме реакционной системы с формированием новых мелких частиц, образованных только полимером оболочки, так и на ядрах полистирола, набухших растущими цепями полимера оболочки, в нашем случае следует полагать, что полимеризация протекает преимущественно на поверхности и в поверхностном слое ядер, что подтверждается достаточно узким распределением частиц по размерам.

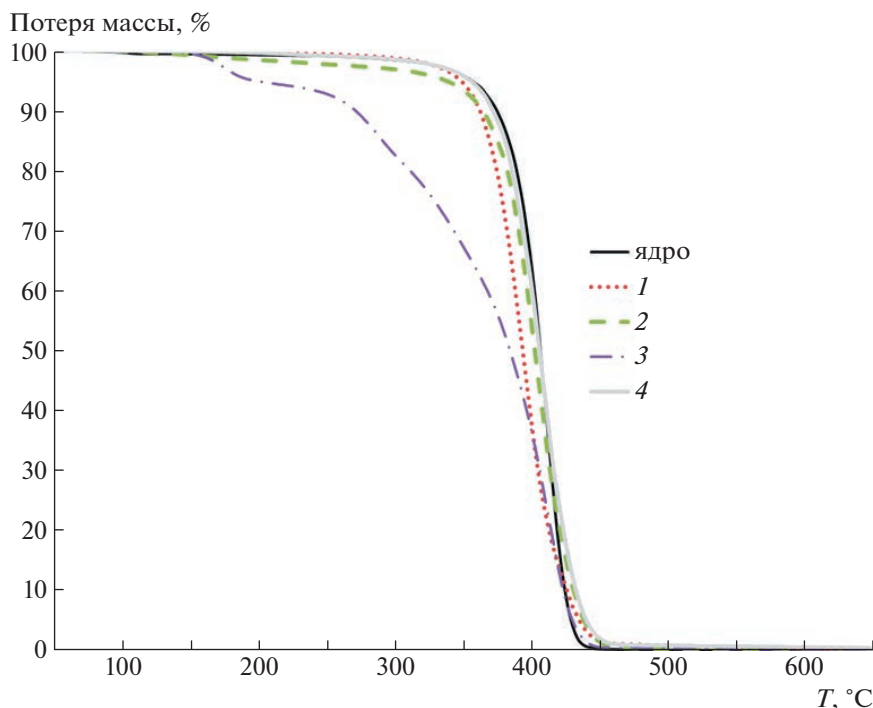


Рис. 5. Термограммы образцов композитных частиц и частиц ядра. Сомономер оболочки: 1 – этилакрилат, 2 – пропилакрилат, 3 – БМА, 4 – бутилакрилат.

Напротив, хотя частицы с оболочкой на основе сополимера ММА–БМА характеризовались наиболее гладкой поверхностью, на изображениях РЭМ видна значительная полидисперсность полученных частиц, в частности, присутствует значительное количество частиц, диаметр которых значительно ниже диаметра используемых затравочных ядер (рис. 3в). Этот результат согласуется с данными, полученными методом ДРС (табл. 1) и позволяет предполагать протекание процесса полимеризации и вне затравочных ядер с образованием мелких (диаметром менее диаметра затравочного ядра) частиц ПБМА в результате гомогенной нуклеации. Аналогичное одновременное протекание полимеризации акрилатов как в объеме реакционной системы, так и на/в затравочных ядрах наблюдали в работе [7]. Более высокая температура стеклования полибутилме-

такрилата, по-видимому, способствует образованию частиц с более равномерной поверхностью.

Таким образом, путем варьирования состава мономеров, формирующих оболочку, возможно регулирование морфологии поверхности частиц со структурой ядро–оболочка.

На основе полученных композитных частиц были сформированы тонкие пленки на стеклянной подложке. Измерения краевого угла смачивания (рис. 3, верхняя вставка, табл. 1) показали, что поверхность всех пленок на основе композитных частиц является более гидрофильной, чем поверхность пленок, сформированных на основе ядер частиц, при этом для более гидрофильных поверхностей пленок значения ξ -потенциала были выше (табл. 1). Следует отметить, что гидрофобность (увеличение краевого угла смачивания) возрастает с увеличением длины алкильной

Таблица 2. Термические характеристики полиакрилатов и композитных частиц

Акрилатный сомономер, формирующий оболочку	Температура стеклования полиакрилата, °C (согласно базе данных [42])	Температура начала потери массы композитных частиц (анализ по Маршу), °C
БМА	21	356
Этилакрилат	-23	361
Пропилакрилат	-42	375
Бутилакрилат	-53	379

цепи акрилатного сомономера, используемого для формирования оболочки.

Все полученные композитные частицы обладали способностью к самосборке в трехмерные упорядоченные тонкопленочные структуры, демонстрирующие фотонно-кристаллические свойства (рис. 4; Дополнительные материалы, рис. 4А). На рис. 4 показаны оптические спектры пленок, приготовленных из дисперсий композитных частиц, в видимом и ближнем ИК-диапазонах.

Видно, что пленки на основе композитных частиц имеют интенсивную полосу поглощения в области видимого света с $\lambda_{\text{макс}}$, сдвинутой bathochromно примерно на 80–125 нм по сравнению с исходной полосой поглощения пленки на основе ядер частиц. Это четко указывает на структуру ядро–оболочка полученных частиц.

Был проведен термогравиметрический анализ образцов композитных частиц и частиц ядра (рис. 5).

Анализ образцов композитных частиц и частиц ядра показал, что температура начала потери массы коррелирует с температурами стеклования полимеров, входящих в состав оболочки (табл. 2). При этом разложение образца, содержащего ПБМА в составе оболочки, проходит в несколько стадий, что согласуется с данными РЭМ и подтверждает наличие нескольких типов частиц в данной системе.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в настоящей работе разработана методика синтеза монодисперсных полимерных композитных частиц структуры ядро–оболочка, способных образовывать пленки, демонстрирующие фотонно-кристаллические свойства. Комплексом методов исследования (ДСР, ИК-спектроскопия, РЭМ) установлено, что полимеризация более гидрофильных акрилатных мономеров протекает с поджиманием полимерных цепей, локализованных в ядре частиц, при адсорбции в поверхностном слое термодинамически несовместимых молекул мономера оболочки, а процесс полимеризации вне затравочных ядер практически не реализуется. Использование различных полиакрилатов для формирования оболочки позволяет не только изменять гидрофобность пленок на основе таких частиц, но и регулировать структуру поверхности частиц ядро–оболочка, при этом формирование частиц с гладкой структурой поверхности возможно только при использовании полиакрилатов с высокой температурой стеклования. Однако в последнем случае данные РЭМ и ТГА свидетельствуют о наличии нескольких типов частиц в системе, в том числе образованных только сополимером оболочки.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект 23-23-00501).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Shevchenko N.N., Shabsel's B.M., Iurasova D.I., Skurkis Yu.O.* // *Polymer Science C*. 2022. V. 64. № 2. P. 245.
2. *Habibi P., Moradi G., Moradi A., Golbabaie F.* // *Environ. Nanotechnol. Monit. Manag.* 2021. V. 16. P. 100504.
3. *Takeoka Y.* // *J. Mater. Chem. C*. 2013. V. 1. № 38. P. 6059.
4. *Burratti L., De Matteis F., Casalboni M., Francini R., Pizzoferrato R., Proposito P.* // *Mater. Chem. Phys.* 2018. V. 212. P. 274.
5. *Sinitskii A.S., Khokhlov P.E., Abramova V.V., Laptinskaya T.V., Tretyakov Y.D.* // *Mendeleev Commun.* 2007. V. 17. № 1. P. 4.
6. *Černáková L., Chrástová V., Volfová P.* // *J. Macromol. Sci. A*. 2005. V. 42. № 4. P. 427.
7. *Rios L., Hidalgo M., Cavaille J.Y., Guillot J., Guyot A., Pichot C.* // *Colloid Polym. Sci.* 1991. V. 269. № 8. P. 812.
8. *Okubo M., Ahmad H.* // *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* 1996. V. 34. № 15. P. 3147.
9. *Chen Y., Gautrot J.E., Zhu X.X.* // *Langmuir*. 2007. V. 23. № 3. P. 1047.
10. *Ramli R.A., Laftah W.A., Hashim S.* // *RSC Adv*. 2013. V. 3. № 36. P. 15543.
11. *Viel B., Ruhl T., Hellmann G.P.* // *Chem. Mater.* 2007. V. 19. № 23. P. 5673.
12. *Goulis P., Kartsonakis I.A., Charitidis C.A.* // *Fibers*. 2020. V. 8. № 11. P. 71.
13. *Chatterjee K., Sarkar S., Rao J.K., Paria S.* // *Adv. Colloid Interface Sci.* 2014. V. 209. P. 8.
14. *Jenjob R., Phakkeeree T., Crespy D.* // *Biomater. Sci.* 2020. V. 8. № 10. P. 2756.
15. *Wu P., Shen X., Schäfer C.G., Pan J., Guo J., Wang C.* // *Nanoscale*. 2019. V. 11. № 42. P. 20015.
16. *Thomas M.M., Chandran P.R., Vipin V.V., Mohamed A.P., Kingshott P., Pillai S.* // *React. Funct. Polym.* 2021. V. 158. P. 104779.
17. *Shevchenko N., Pankova G., Laishevskina S., Iakobson O., Koshkin A., Shabsels B.* // *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.* 2019. V. 562. P. 310.
18. *Han M.G., Sperry J., Gupta A., Huebner C.F., Ingram S.T., Foulger S.H.* // *J Mater Chem.* 2007. V. 17. № 14. P. 1347.
19. *Li H., Wu P., Zhao G., Guo J., Wang C.* // *J. Colloid Interface Sci.* 2021. V. 584. P. 145.
20. *Tang W., Chen C.* // *Polymers*. 2020. V. 12. № 3. P. 625.
21. *Fan J., Qiu L., Qiao Y., Xue M., Dong X., Meng Z.* // *Front. Chem.* 2021. V. 9. P. 665119.
22. *Furumi S.* // *Polym. J.* 2013. V. 45. № 6. P. 579.
23. *Rosetta G., An T., Zhao Q., Baumberg J.J., Tomes J.J., Gunn M.D., Finlayson C.E.* // *Opt. Express*. 2020. V. 28. № 24. P. 36219.
24. *Ito T., Katsura C., Sugimoto H., Nakanishi E., Inomata K.* // *Langmuir*. 2013. V. 29. № 45. P. 13951.

25. *Kirsch S., Doerk A., Bartsch E., Sillescu H., Landfester K., Spiess H.W., Maechtle W.* // *Macromolecules*. 1999. V. 32. № 14. P. 4508.
26. *Okubo M., Katsuta Y., Matsumoto T.* // *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.* 1980. V. 18. № 7. P. 481.
27. *Tian L., Li X., Zhao P., Chen X., Ali Z., Ali N., Zhang B., Zhang H., Zhang Q.* // *Macromolecules*. 2015. V. 48. № 20. P. 7592.
28. *Pusch J., Van Herk A.M.* // *Macromolecules*. 2005. V. 38. № 16. P. 6909.
29. *Suzuki D., Yamagata T., Murai M.* // *Langmuir*. 2013. V. 29. № 33. P. 10579.
30. *Mu Y., Qiu T., Li X., Guan Y., Zhang S., Li X.* // *Langmuir*. 2011. V. 27. № 8. P. 4968.
31. *Li C., Wu Z., He Y.-F., Song P.-F., Zhai W., Wang R.-M.* // *J. Colloid Interface Sci.* 2014. V. 426. P. 39.
32. *Misra A., Urban M.W.* // *Macromol. Rapid Commun.* 2010. V. 31. № 2. P. 119
33. *Okubo M., Yamashita T.* // *Colloid Polym. Sci.* 1998. V. 276. № 2. P. 103.
34. *Kim S.H., Son W.K., Kim Y.J., Kang E.-G., Kim D.-W., Park C.W., Kim W.-G., Kim H.-J.* // *J. Appl. Polym. Sci.* 2003. V. 88. № 3. P. 595.
35. *Okubo M., Fujiwara T., Yamaguchi A.* // *Colloid Polym. Sci.* 1998. V. 276. № 2. P. 186–189.
36. *Iakobson O., Ivan'kova E., Natalia Shevchenko* // *Langmuir*. 2023. V. 39. № 28. P. 9952.
37. *Shevchenko N.N., Shabsels B.M., Men'shikova A.Yu., Pankova G.A., Smyslov R.Yu., Saprykina N.N., Sel'kin A.V., Ukleev T.A.* // *Nanotechnol. Russ.* 2012. V. 7. № 3–4. P. 188.
38. *Men'shikova A.Yu., Bilibin A.Yu., Shevchenko N.N., Shabsel's B.M., Evseeva T.G., Bazhenova A.G., Sel'kin A.V.* // *Polymer Science A*. 2006. V. 48. № 9. P. 910.
39. *Silverstein R.M., Bassler G.C., Morrill T.C.* *Spectrometric Identification of Organic Compounds*. 5th ed. New York: Wiley, 1991.
40. <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/>.
41. *Morgan L.W.* // *J. App. Polym. Sci.* 1982. V. 27. № 6. P. 2033.
42. <https://polymerdatabase.com/polymers.html>